

〔Chem. Lett., 1982, 1879〕

〔合成薬品製造学教室〕

**Synthesis of Pleraplysillin-1**YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, YUZURU SERIZAWA,  
KENJI KAJI**プレラプリシリン -1 の合成**

正木幸雄, 橋本謹治, 芹沢 稷, 鍛冶健司

Pleaplysillin-1 (1)は海綿 *Pleraplysilla spinifera* より単離された特異な骨格を有する sesquiterpene である。その構造は、それ自身及び、その誘導体の各種スペクトル解析により決定されているが、未だ合成は成されていない。今回我々は、(1)を初めて合成し、その構造を証明した。炭素骨格の構築は ochtodane 誘導体(2)と 3-furylmethyl 誘導体(3)のカップリングにより行なったが、特に合成上問題となる 8 位の六員環内二重結合は E-3,3-dimethyl-1-(2'-hydroxyethylidene)-cyclohexane (4)から得られる  $\beta,\gamma$ -epoxy alcohol (5)の  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$  による位置選択的なエポキシ環開裂によって形成し、6 位のトランス二重結合は(2)と(3)のカップリングの後に得られる  $\beta$ -acetoxy sulfone (12)の還元処理により形成した。先ず(4)は既に我々は、myrcene の閉環により立体選択的に得られる事を報告している。(4)を上記の方法で 4,4-dimethyl-2-(1',2'-dihydroxyethyl)-1-cyclohexene (6)とし、一級アルコール部分を sulfone 基に、二級アルコール部分を carbonyl 基に変換し、(9)とした後、3-furfuryl bromide (3)とスルホンカップリングを行ない、 $\beta$ -keto-sulfone (10)とし、 $\text{NaBH}_4$  による還元、アセチル化により得られる  $\beta$ -acetoxy sulfone (12)を Na-EtOH-THF により還元処理を行なって目的物(1)を合成した。

〔Tetrahedron Lett., 23, 1481 (1982)〕

〔合成薬品製造学教室〕

**New Ochtodane Syntheses from Myrcene**YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KAZUHIKO SARUMA,  
KENJI KAJI**ミルセンより新らしいオクトダン骨格の合成**

正木幸雄, 橋本謹治, 佐久間和彦, 鍛冶健司

*Chondrococcus* 及び *Ochtodes* 属の紅藻類には一群の高度にハロゲン化及び酸化された 1,1-dimethyl 3-ethylcyclohexane (Ochtodane と命名されている) 骨格を持つ terpene が含まれている。興味ある事に、同じ炭素骨格はワタミゾウムシのフェロモンにも含まれている事がわかっている。これらの terpene は myrcene (2) から生合成されると考えられている。今回我々は(2)の  $\text{PhSCl}$  の付加体(3)もしくは epoxide (9)を経由して、骨格形成として立体選択的に、生合成類似の経路で官能基化された Ochtodane 骨格(1)を合成した。(2)に  $\text{PhSCl}$  を付加させ、付加体(3)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中触媒量の  $\text{SnCl}_4$  と  $-78^\circ$  で処理する事により、閉環体(4)が得られ、引き続く acetoxylation により 4-phenylthio-3,3-dimethyl-1-(2'-acetoxyethylidene)-cyclohexane(5)を得た。(5)の環外二重結合は E : Z = 85 : 15 であった。この比率は閉環条件において温度が高くなると選択性が乏しくなる事がわかった ( $0^\circ$ , E : Z = 59 : 41)。(2)から得られる epoxide (9)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中 5 当量の  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  で処理する事によっても閉環体 4-hydroxy-3,3-dimethyl-1-(2'-trifluoroacetoxyethylidene)-cyclohexane (10)が得られた。この時の環外二重結合の E/Z 比は  $-78^\circ$  での反応においては 94 : 6 の高選択性を示した。(5)及び(10)よりワタミゾウムシフェロモン 3,3-dimethyl-1-cyclohexylideneacetaldehyde (8)及び紅藻類の Ochtodane 型 terpene (16)に誘びいた。